



TITLE:

STMにより制御された単分子架橋 の作製と伝導計測(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

北口, 雄也

CITATION:

北口, 雄也. STMにより制御された単分子架橋の作製と伝導計測. 京都大学, 2015, 博士(理学)

ISSUE DATE:

2015-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k18810>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開

8 (続紙 1)

京都大学	博士（理 学）	氏名	北口 雄也
論文題目	STMにより制御された単分子架橋の作製と伝導計測		
(論文内容の要旨)			
<p>現在有機物質を半導体などのデバイスの材料として用いることが試みられ、有機分子で構成される「単分子デバイス」が究極の新規ナノデバイス技術として期待されている。単分子の電気伝導を調べる従来の方法では同一の構造を持つ分子接合を作製する再現性に欠け、精密な電気伝導測定を行うことが困難とされてきた。本研究は新しい分子-電極界面のデザインを提唱して再現良く同じ構造の単分子接合を作製し、単分子接合のコンダクタンス測定を行い分子構造と分子間相互作用がコンダクタンスに与える影響を調べた。</p> <p>フェノール分子を接合分子として取り上げ、超高真空条件下においてCu(110)表面上に孤立吸着させた。走査型トンネル顕微鏡(STM)を用いて一分子レベルで吸着状態を観察し、電子エネルギー損失分光(EELS)を用いて吸着種と吸着状態の同定を行った。</p> <p>まずフェノール分子の吸着状態について300 Kに加熱した時に水酸基の脱水素反応が進みフェノキシ(C₆H₅O)として吸着することを明らかにした。フェノキシ単分子の吸着構造に関して、表面平行方向にベンゼン環を向けO原子が基板表面のshort-bridgeサイトに結合するモデルを提唱した。フェノキシ分子は分子の双極子モーメントによる静電的引力相互作用が働き一次元鎖構造を形成することを明らかにした。</p> <p>次にフェノキシ分子上にSTM探針を固定し表面垂直方向に近づけ、探針金属とベンゼン環とのπ結合によって探針-分子界面が構成される分子接合を作製した。選択的に探針-分子界面を接合・破断させることに成功し、探針の高さを調節して接合のON/OFFスイッチングの制御を実現した。</p> <p>最後に単分子接合の電気伝導測定を行い、分子構造と分子間相互作用コンダクタンスに及ぼす効果を調べた。分子構造が及ぼす影響について、アンカー部分をOからSに代えることによりコンダクタンスは2.1倍になった。置換基効果についてメチル基が持つ電子供与性によりコンダクタンスが1.1～1.3倍に増加した。理論計算の結果と併せてアンカー部分の電子状態がコンダクタンスに支配的に寄与し、置換基が電子状態をシフトさせることを明らかにした。分子間相互作用が与える影響について、接合分子にフェノキシ分子が隣接する時静電的な引力相互作用によって接合の電子状態が安定化し、コンダクタンスは0.7倍まで減少した。</p> <p>本研究において再現良く同一の単分子接合構造の作製に成功し精密な電気伝導測定を実現した。そして分子構造と分子周りの環境によって分子接合の電子状態を制御した。本研究の成果により今後の単分子デバイスの実用化に向けた分子デザインに指針を与えることが期待される。</p>			

(続紙2)

(論文審査の結果の要旨)

当該申請論文は、フェノール類分子の銅表面における吸着状態、集合状態、および反応を実空間観測と振動分光計測の両面から複合的に評価したものである。さらに、フェノールを電極間に挟み、分子に流れる電流を計測することにより、精密な分子伝導の研究へと発展させた。分子伝導の研究にとって電極との接合状態を原子レベルで規定することは非常に重要であるが、従来の分子伝導研究ではその点が不明瞭であった。本研究は接合状態を規定した上で、分子伝導を計測する新しい方法を提案するものであり、分子伝導を精密な表面化学の見地から研究したという点において大きな学術的意義がある。

まず、フェノール類分子を銅表面に吸着し、その吸着構造を決定した。特にカルコゲン原子の影響について調べるために、フェノールおよびチオフェノールを比較検討した結果、分子の局所構造は両者でほとんど同じであるが、集合構造（一次元鎖構造）の形成過程において、カルコゲン原子の種類が決定的な役割を果たすことが明らかになった。分子の配列様式にカルコゲン原子種の影響が観測された初めての例である。

吸着構造を決定した上で分子をSTM探針に持ち上げることで、精密に制御された分子接合の形成を行った。従来の方法とは異なり接合状態が制御されているため、接合原子（酸素または硫黄）、置換基、環境など多くのパラメータに対して分子の伝導度を評価できることが本研究の大きな特徴である。この方法は、原子レベルで制御された、精密な分子伝導実験の手法となりうるものである。これにより、各々の分子に対する伝導度の精密評価だけでなく、新しい伝導現象の発見が期待され、本学位論文の波及効果は大きい。本論文の内容は1報が国際的な学術雑誌に掲載されており、もう一報は既に投稿中である。その研究内容の新規性と重要性は高く評価されている。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成27年1月13日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日： 年 月 日以降